

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle**
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 août 2001 (02.08.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/55089 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 219/08, 213/08, C08F 20/34

Alain [FR/FR]: 74, rue Nationale, F-57600 Forbach (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/00182

(22) Date de dépôt international :
19 janvier 2001 (19.01.2001)

(25) Langue de dépôt : français

Alain [FR/FR]; 74, rue Nationale, F-57600 Forbach (FR).
TEMBOU, N'ZUDIE, Denis [FR/FR]; 10, Parc Maubuisson, F-27470 Serquigny (FR). **ESCH, Marc** [FR/FR]; 23, rue Goethe, F-57800 Freyming Merlebach (FR). **CHAP-LINSKI, Vladimir** [FR/FR]; 32, rue de la Montagne, F-57500 Saint-Avold (FR). **VANHOYE, Didier** [FR/FR]; 9, rue du Moulin, F-60600 Breuil le Vert (FR).

(30) Données relatives à la priorité : 00/00834 24 janvier 2000 (24.01.2000) FR

(74) **Mandataire : RIEUX, Michel**; Atofina, Dépt. Propriété Industrielle, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : ATO-FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JE, KE, KG, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TI, TM, TR, TZ, UA, UG, US, VN, YU, ZA, ZW.

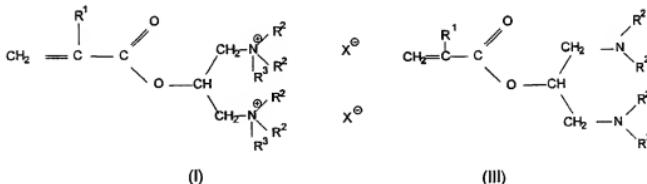
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : RIONDEL,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING MONOMERS WITH TWO QUATERNARY AMINO GROUPS AND (CO)POLYMERS OBTAINED FROM SAID MONOMERS

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE MONOMERES A DEUX GROUPES AMINO QUATERNAIRES ET LES (CO)POLYMERES OBTENUS A PARTIR DE CES MONOMERES



(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing compound (I), which consists in introducing a quaternizing agent R^+ - X in a solution, in a organic solvent or a mixture of organic solvents, of a compound of formula (III), at a temperature between 35° to 80 °C, then allowing the reaction to occur at said temperature until compound (III) has completely or substantially disappeared; adding water, and then preparing an aqueous dispersion of compound (I), and eliminating water, as the case may be. $R^+ = H$ or $-CH_3$; R = one among $-CH_3$, $-CH_2$, $-C_2H_5$ and $-C_3H_7$; both R^+ 's are identical or different and represent each one among $-CH_3$, $-CH_2H_5$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$ and $-CH_2-CH_3$; the two X are identical or different and represent each Cl or Br.

(57) Abrégé : Pour préparer le composé (I), on introduit un agent quaternarisant $R^3 - X$ dans une solution, dans un solvant organique ou un mélange de solvants organiques, d'un composé de formule (III), à une température de 35 à 80 °C, puis on laisse se dérouler la réaction à ladite température jusqu'à disparition complète ou sensiblement complète du composé (III), et on ajoute de l'eau, puis qu'on sépare une solution aqueuse de composé (I), et qu'on élimine l'eau le cas échéant. $R^1 = H$ ou CH_3 ; $R^2 =$ l'un parmi $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$ et $-C_5H_{11}$; C_6H_5 ; $-C_6H_5CH_3$; les deux R^3 sont identiques ou différents et représentent chacun l'un parmi $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$ et $-C_5H_{11}$; et les deux X sont identiques ou différents et représentent chacun Cl^- ou Br^- .



(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

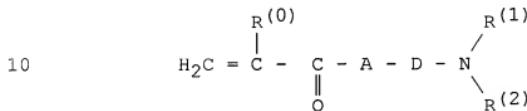
Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE MONOMÈRES À DEUX GROUPES AMINO QUATERNAIRES ET LES (CO)POLYMÈRES OBTENUS À PARTIR DE CES MONOMÈRES.

La présente invention porte sur un procédé de fabrication de monomères à groupes amino tertiaires et/ou quaternaires.

Les composés du type de ceux de formule :



dans laquelle :

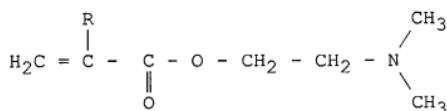
- $R^{(0)}$ représente H ou CH_3 ;
- A représente $-O-$ ou $-NH-$;
- D représente une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée en C_1-C_6 ;
- $R^{(1)}$ et $R^{(2)}$, identiques ou différents, représentent chacun indépendamment H ou alkyle en C_{1-5} ;

20

sont bien connus dans la littérature.

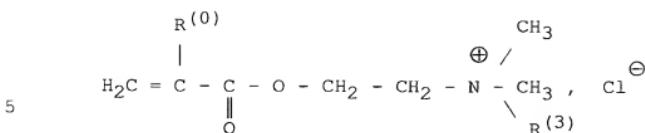
Des composés importants de cette famille sont l'acrylate de N,N-diméthylamino éthyle (ADAME) et le méthacrylate de N,N-diméthylamino éthyle (MADAME) :

25



30 avec $R = H$ ou CH_3 .

Une très nombreuse littérature-brevets décrit la fabrication de solutions aqueuses de sels d'ammonium quaternaire ((M)ADAMQUAT), à partir de l'ADAME et du MADAME respectivement, ces sels, pour les plus représentatifs 35 d'entre eux, pouvant être représentés par la formule :

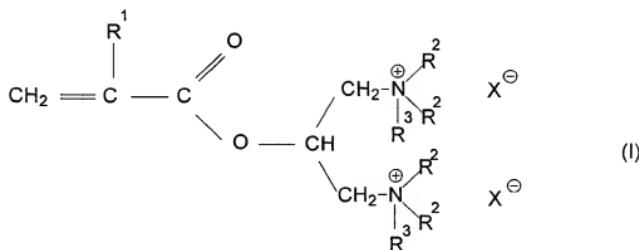


avec R = H ou $-CH_3$ et $R^{(3)} = -CH_3$ ou benzyle ((M)ADAMQUAT MC ou (M)ADAMAQUAT BZ suivant que $R^{(3)}$ représente CH_3 ou benzyle).

10 Cette réaction est une quaternisation, en présence d'eau, du composé de départ avec un agent quaternisant R⁽³⁾ - Cl

Les solutions aqueuses de sels quaternaires ainsi obtenus servent notamment à préparer des polymères destinés à servir de floculants cationiques dans le traitement des eaux.

Au cours de travaux de recherche et de développement sur ces polymères, la Société déposante a découvert que les composés de formule (I) :



20 dans laquelle :

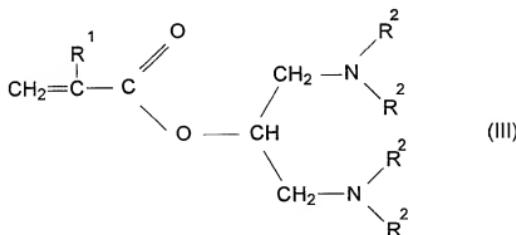
- R^1 représente H ou $-CH_3$;
- R^2 représente l'un parmi $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$ et $-C_4H_9$;
- les deux R^3 sont identiques ou différents et représentent chacun l'un parmi $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$ et $-CH_2C_6H_5$; et
- les deux X^\ominus sont identiques ou différents et représentent chacun Cl^\ominus ou Br^\ominus ,

connus par CZ-A-250 962, et en particulier ceux pour lesquels $R^2 = CH_3$, $R^3 = CH_3$ ou benzyle et avec $X^\ominus = Cl^\ominus$ (qui sont désignés ici par l'abréviation (M)ADAMQUAT 2MC ou 2BZ suivant que R^3 représente CH_3 ou benzyle), permettent de 5 préparer des dispersions aqueuses salines ou sans sel, apportant une solution à des problèmes techniques posés à l'homme du métier, ces dispersions faisant l'objet de trois demandes de brevets français déposées ce jour au nom de la Société déposante.

10 La présente invention a donc pour objet un procédé de fabrication de composé de la formule (I) telle que définie ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on introduit au moins un agent quaternarisant de formule (II) :

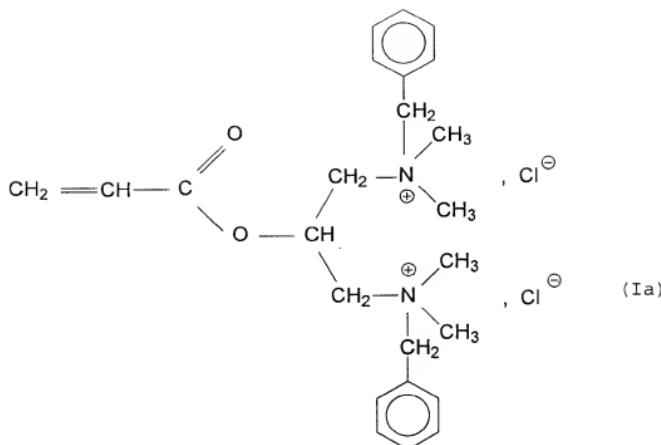


15 dans laquelle R^3 et X^\ominus sont tels que définis ci-dessus, dans une solution, dans un solvant organique ou dans un mélange de solvants organiques, d'un composé de formule (III) :



20 dans laquelle R^1 et R^2 sont tels que définis ci-dessus, à une température de 35 à 80°C, puis qu'on laisse se dérouler la réaction à ladite température jusqu'à disparition complète ou sensiblement complète du composé (III), et qu'on ajoute de l'eau, puis 25 qu'on sépare une solution aqueuse de composé (I), et qu'on élimine l'eau le cas échéant.

A titre d'exemple de composé (I), on peut citer le composé de formule (Ia) :



que l'on pourra désigner par l'abréviation S-ADAMQUAT 2BZ.

Avantageusement, on conduit la réaction avec un rapport molaire agent quaternisant (II) / composé (III) compris entre 1,8 et 3.

Le solvant organique utilisé est, par exemple, le chloroforme, le dichlorométhane ou le dichloroéthane. On peut également utiliser un mélange de tels solvants.

La réaction n'est généralement pas conduite sous pression excepté si l'agent quaternisant (II) est à l'état gazeux.

On introduit l'agent quaternisant (II) dans la solution du composé (III) généralement en l'espace de 0,5 -2 heures, et, après l'introduction de la totalité de l'agent quaternisant, on conduit la réaction des composés (II) et (III) généralement pendant un laps de temps de 10 à 40 heures.

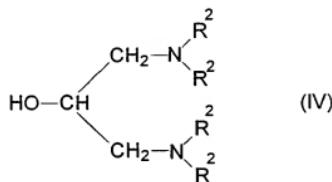
Après la séparation de la solution aqueuse de composé (I), on préfère débarrasser la solution aqueuse obtenue de toute trace de solvant organique par stripping à l'air sous pression réduite.

Le procédé précité conduit à une solution aqueuse ayant une concentration en composé (I) qui est, de préférence, de 65 à 75% en poids.

Conformément à une caractéristique particulière du 5 procédé ci-dessus, celui-ci est conduit en présence d'au moins un stabilisant choisi notamment parmi l'hydroquinone, l'éther méthylique de l'hydroquinone et le 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxytoluène et les mélanges de ces stabilisants, la teneur en agent(s) stabilisant(s) étant notamment de 400 10 à 2000 ppm par rapport à la solution aqueuse de composé (I) final.

On peut préparer le composé (III) en faisant réagir un composé de formule (IV) :

15



20 dans laquelle R^2 est tel que défini ci-dessus, avec l'anhydride (méth)acrylique en présence de triéthylamine, avec un rapport molaire anhydride (méth)acrylique/composé (IV) de 0,5 à 2, à une température de 20 à 100°C, en particulier de 30 à 60°C, pendant un laps 25 de temps de 2 à 10 heures, en présence d'au moins un stabilisant, tel que la phénothiazine, l'éther méthylique de l'hydroquinone, le 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxytoluène et l'hydroquinone, et les mélanges de ces stabilisants, à raison de 200 à 3000 ppm par rapport à la charge.

30 Dans la réaction avec l'anhydride (méth)acrylique, la triéthylamine sert à catalyser la réaction et à piéger l'acide (méth)acrylique formé sous forme de sel. Elle est utilisée généralement à raison de 1 à 2 équivalents molaires par rapport à l'anhydride (méth)acrylique.

35 La présente invention a également pour objet des homopolymères ou copolymères comportant des motifs d'au

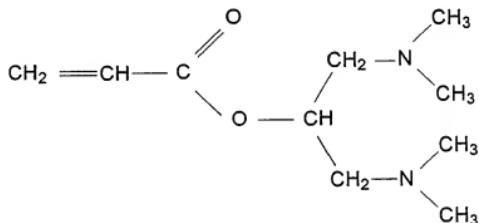
moins un monomère de formule (I) obtenu par le procédé tel que défini ci-dessus.

Les copolymères à base des monomères (I) incluant le monomère (Ia) peuvent être des polymères hydrosolubles ou hydrophobes ayant une présentation sous forme de dispersion aqueuse, latex, solution aqueuse, émulsion inverse ou de poudre. Ils sont préparés par copolymérisation radicalaire selon divers procédés de synthèse tels que les procédés de polymérisation en dispersion, solution, émulsion directe, émulsion inverse et suspension inverse.

Les exemples qui vont suivre, donnés à titre indicatif, permettent de mieux comprendre l'invention. Dans ces exemples, les parties et pourcentages indiqués sont en poids sauf indication contraire.

15 Dans ces exemples, les abréviations suivantes ont été utilisées :

S-ADAME : composé de formule :



25 EMHQ : éther méthylique de l'hydroquinone.

EXEMPLE 1 : Synthèse du S-ADAME

Dans un réacteur en verre de 1 litre, on charge :

- 292 g de 1,3-bis-diméthylamino-2 propanol ;
30 - 242 g de triéthylamine ; et
- 0,373 g de phénothiazine en tant que stabilisant.

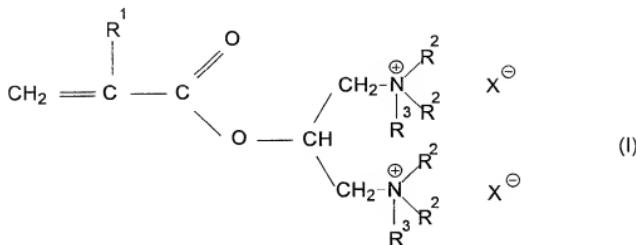
Dans ce mélange agité, sous bullage d'air, à température ambiante, on ajoute, en 1 heure, 226 g d'anhydride acrylique. La température augmente pour atteindre 50°C. Après 2 heures supplémentaires de réaction, 5 le mélange est refroidi et on ajoute 50 ml d'eau. Après décantation, on obtient une phase organique supérieure de 450 g, laquelle est distillée sous pression réduite pour isoler 250 g du composé de l'intitulé (pureté GC \geq 99%).

EXEMPLE 2 : Quaternisation du S-ADAME en S-ADAMQUAT 2BZ

10 Dans un réacteur en verre de 250 ml, on charge 44,2 g du S-ADAME obtenu au point (a) stabilisé avec 1500 ppm d'éther méthylique de l'hydroquinone et 150 g de CHCl₃. Le mélange sous agitation et sous bullage d'air est porté à 50°C. On ajoute en 1 heure, 55,9 g de chlorure de 15 benzyle. Après 25 heures de réaction, l'acrylate de départ a disparu et l'on ajoute 33 g d'eau. On décante une phase supérieure qui est débarrassée des traces de CHCl₃ par stripping à l'air à 45°C sous pression réduite ($P = 1,33 \times 10^4$ Pa) (100 mm Hg)). On obtient ainsi 115,2 g 20 de solution aqueuse contenant 75% de monomère cationique quaternaire ayant la structure attendue, déterminée par RMN ¹³C. Ce monomère est appelé S-ADAMQUAT 2BZ.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication de composé de formule (I) :



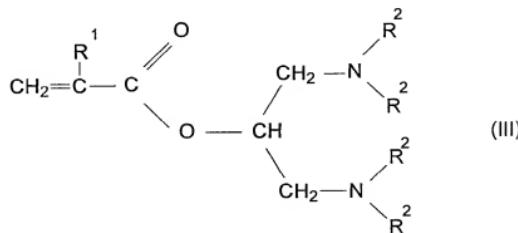
dans laquelle :

- 5 - R^1 représente H ou $-CH_3$;
- R^2 représente l'un parmi $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$ et $-C_4H_9$;
- les R^3 sont identiques ou différents et représentent chacun l'un parmi $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$ et $-CH_2C_6H_5$; et
- 10 - les X^- sont identiques ou différents et représentent chacun Cl^- ou Br^- ,

caractérisé par le fait que l'on introduit au moins un agent quaternarisant de formule (II) :



15 dans laquelle R^3 et X^- sont tels que définis ci-dessus, dans une solution, dans un solvant organique ou un mélange de solvants organiques, d'un composé de formule (III) :



dans laquelle R¹ et R² sont tels que définis ci-dessus,
à une température de 35 à 80°C,
puis qu'on laisse se dérouler la réaction à ladite
température jusqu'à disparition complète ou sensiblement
5 complète du composé (III), et qu'on ajoute de l'eau, puis
qu'on sépare une solution aqueuse de composé (I), et qu'on
élimine l'eau le cas échéant.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé
par le fait que l'on conduit la réaction avec un rapport
10 molaire agent quaternisant (II) / composé (III) compris
entre 1,8 et 3.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et
2, caractérisé par le fait que l'on utilise au moins l'un
parmi le chloroforme, le dichlorométhane ou le
15 dichloroéthane comme solvant organique.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3,
caractérisé par le fait qu'il est conduit sous pression si
l'agent quaternisant (II) est à l'état gazeux.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4,
20 caractérisé par le fait que l'on introduit l'agent
quaternisant (II) dans la solution du composé (III) en
l'espace de 0,5 - 2 heures.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5,
caractérisé par le fait qu'après l'introduction de la
25 totalité de l'agent quaternisant, on conduit la réaction des
composés (II) et (III) pendant un laps de temps de 10 à
40 heures.

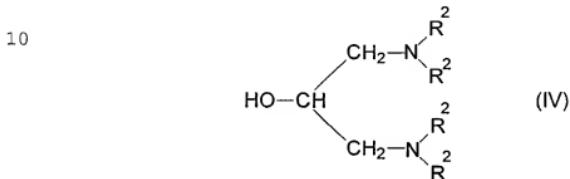
7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6,
caractérisé par le fait que l'on débarrasse la solution
30 aqueuse obtenue de toute trace de solvant organique par
stripping à l'air sous pression réduite.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7,
caractérisé par le fait qu'il conduit à une solution aqueuse
ayant une concentration en composé (I) de 65 à 75% en poids.

35 9 - Procédé selon l'une des revendication 1 à 8,
caractérisé par le fait qu'il est conduit en présence d'au
moins un stabilisant choisi notamment parmi l'hydroquinone,
l'éther méthylique de l'hydroquinone et le 3,5-ditert.-

butyl-4-hydroxytoluène et les mélanges de ces stabilisants, la teneur en agent(s) stabilisant(s) étant notamment de 400 à 2000 ppm par rapport à la solution aqueuse de composé (I) final.

5 10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que l'on prépare le composé (III) en faisant réagir un composé de formule (IV):



dans laquelle R² est tel que défini ci-dessus,
avec l'anhydride (méth)acrylique en présence de
15 triéthylamine, avec un rapport molaire anhydride (méth)acrylique/composé (IV) de 0,5 à 2, à une température de 20 à 100°C, en particulier de 30 à 60°C, pendant un laps de temps de 2 à 10 heures, en présence d'au moins un stabilisant, tel que la phénothiazine, l'éther méthylique
20 de l'hydroquinone, le 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxytoluène et l'hydroquinone, et les mélanges de ces stabilisants, à raison de 200 à 3000 ppm par rapport à la charge.

11 - Homopolymères ou copolymères comportant des motifs d'au moins un monomère de formule (I) obtenu par le
25 procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 10.